

КОМПЛЕКСЫ НЕКОТОРЫХ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ С ФЕНОЛАМИ

Б. В. ТРОНОВ, О. А. ТЕРЕХОВА

Для наиболее доступных простых гетероциклических аминов — пиридина и пиперидина, а также для хинолина, в молекуле которого мы имеем комбинацию пиридинового кольца с бензольным, уже довольно хорошо изучены реакции комплексообразования с различными веществами как неорганическими, так и с органическими. Найдено, особенно для пиридина, большое число комплексных соединений и выявлены некоторые закономерности зависимости способности к комплексообразованию от состава и строения аминов и других компонентов исследуемых систем [1].

Интересно было изучить в этом отношении и амины более сложные, именно содержащие два пиридиновых кольца.

В настоящей работе нами были взяты 4, 4¹ — дипиридил, 2, 3¹ — дихинолил и 6, 6¹ — дихинолил. В качестве вторых компонентов комплексообразующих систем выбраны фенолы, которые давно известны как хорошие комплексообразователи. Для сравнения (с нитрофенолами) поставлены также опыты с метадинитробензолом и с симметричным тринитротолуолом. Исследование велось препаративным методом и методом термического анализа.

Экспериментальная часть

Выделение и анализ комплексных соединений.

Синтез комплексов проводился путем сливания насыщенных растворов исходных веществ в спирте или бензоле. В данной работе спирт оказался лучшим растворителем.

В большинстве случаев после охлаждения слитых растворов выделялся осадок. Иногда выпадение осадков начиналось после некоторого стояния. Осадок отделялся от раствора, промывался и сушился при комнатной температуре. Если точка плавления была растянутой, комплекс перекристаллизовывался из бензола или спирта. Однородность кристаллов проверялась под микроскопом.

Состав комплексов устанавливался по содержанию азота и еще галогена, если для реакции был взят галогеносодержащий фенол. При комплексах нитрофенолов иногда по содержанию азота трудно было сделать вывод о составе комплекса. В таких случаях дополнительно определялся амин — весовым методом в виде соли с хромовой кислотой. Метод был сначала разработан на специально приготовленных смесях. Найдено, что ошибка при определении аминов в смеси с фенолами и моонитрофенолами не превышала 1%, а с динитрофенолами доходила до 3%. Однако вышеуказанные ошибки не мешали с уверенностью судить о составе комплексов. Например, в системе 6, 6¹ — дихинолил-п-нитрофенол для молекулярного состава 1:1 процент амина равен 64,3, а для состава 1:2 — 47,9. Между тем разница в содержании азота (10,65% и 10,48%) находится в пределах возможной ошибки обычных аналитических определений.

Галоген определялся по способу Робертсона [6].

Были выделены следующие соединения (табл. 1).

Таблица 1

№ № п. п.	Компоненты комплексов	Состав ам фен	Форма кристаллов и Т, пл, °С
с 4, 4-дипиридилом			
Фенолы			
1.	Пирогаллол	1:1	Бесцветные пластинки —166—167.
2.	П-нитрофенол	1:2	Бледножелтые призматические иглы —169—170.
3.	М-нитрофенол	1:2	Бледножелтые листочки —138— 140.
4.	2,3 ¹ -дихинолилом	1:1	Бесцветные палочки —190—191.
5.	Пирогаллол	1:1	Бесцветные иглы —254—256.
6.	Флороглюцин	1:1	Желтые иглы —127—128.
7.	2,4-динитрофенол	1:1	Оранжевые иглы—115—117.
8.	2,6-динитрофенол	1:1	Оранжевые листочки—171—172.
9.	2,6-дибром-4-нитрофенол	1:1	с 6,6 ¹ -дихинолилом:
10.	Гидрохинон	1:1	Бесцветные кристаллы—200—202.
11.	Пирогаллол	1:1	Непрозрачные ромбы—197—200.
12.	П-нитрофенол	1:2	Бледножелтые листочки—238— 239.
13.	М-нитрофенол	1:2	Бледножелтые кристаллы —190— 191.
14.	2,4-динитрофенол	1:1	Желтый порошок —184—186.
15.	2,6-динитрофенол	1:2	Оранжевые иглы —185—188.
16.	2,6-дибром-4-нитрофенол	1:2	Оранжевые призмы —215—216.
	Сим-три-нитротолуол	1:1	Желтые иглы —111—113.

Результаты анализа

	Азот проц.		Бром, проц.		Амин, проц.	
	найдено	вычисл.	найдено	вычисл.	найдено	вычисл.
1	9,81; 9,93	9,9				
3	12,6; 12,51	12,9				
2	12,98; 12,08	12,9				
4	7,19	7,3			65,15	66,5
5	7,5; 7,9	7,3			66,1	66,5
6	12,87	12,72			56,5	58
7	12,81	12,72			56,6	58
8	7,16	7,99	28,96	28,9		
9					68,8; 68	69,4
10					66,25	66,5
					65,6	
11	10,38	10,48			47,2	47,9
					47,0	
12	10,42	10,48			46,6	47,9
13	12,93	12,72			54,3	58
					54,5	
14	10,76	10,4			40,85	41
15	6,01	6,58	37,12	37,61		
			37,79			
16	14,52; 14,57	14,4				

Все полученные соединения устойчивы на воздухе. Плохо растворяются в органических растворителях, разлагаются кислотами на составные части. Температура плавления в большинстве случаев лежит выше точек плавления обоих исходных веществ.

Комплексы с фенолами, не имеющими нитрогруппы, бесцветны, с мононитрофенолами и 2,4—динитрофенолом — желтого цвета, с 2,6—динитрофенолом и 2,6—дибром—4 нитрофенолом — яркооранжевого цвета. С фенолом, а также с метадинитробензолом комплекса выделить не удалось. С нитротолуолом вступил в реакцию только 6,6¹—дихинолил.

Термический анализ

Исследование проводилось по методике, предложенной Ключко-Жовнир Ю. Ф. [5], где используется прибор для определения температуры плавления в капилляре. Баней служила колба с серной кислотой.

Компоненты брались в соотношении 10, 20, 30, 40 и т. д. молекулярных процентов одного из них на 90, 80, 70, 60 и т. д. молекулярных процентов другого. Вблизи эвтектической точки для уточнения ее состава и температуры плавления дополнительно исследовались смеси промежуточных составов.

За температуру плавления (кристаллизации) эвтектики принималась температура, при которой прозрачная жидкость впервые появлялась на поверхности твердой фазы. Температура, при которой исчезал последний кристалл твердой фазы и содержимое капилляра становилось совершенно прозрачным, принималась за температуру начала кристаллизации смеси.

Эта методика позволяет работать с небольшим количеством вещества. В табл. 2 дается сводка данных о составе обнаруженных комплексов.

Таблица 2

№ № п.п.	Система	Состав комплекса	Т пл, С
1.	4,4 ¹ — дипиридил-фенол	1:2	69
2.	4,4 ¹ — дипиридил-альфа-нафтол	1:2 и 2:1	114°; 135,5
3.	4,4 ¹ — дипиридил-бета-нафтол	1:2 и 2:1	98; 117
4.	4,4 ¹ — дипиридил-гидрохинон	2:1	173
5.	4,4 ¹ — дипиридил-о-нитрофенол	—	—
6.	4,4 ¹ — дипиридил-п-нитрофенол	1:2	170
7.	2,3 ¹ — дихинолил-фенол	—	—
8.	2,3 ¹ — дихинолил-п-нитрофенол	1:1	155
9.	6,6 ¹ — дихинолил-фенол	1:2	106
10.	6,6 ¹ — дихинолил-гидрохинон	1:1	202
11.	6,6 ¹ — дихинолил-2,4-динитрофенол	1:2 и 1:1	191; 188

Обсуждение результатов

Результаты нашего исследования, прежде всего, показывают, что с удвоением молекул гетероциклических аминов способность их к комплексообразованию с фенолами становится слабее. Так, пиридин с фенолом в бензольном растворе дают комплексы состава 1:1 и 2:1 (6, 7), которые обнаружены электрохимическим методом. Опыты с 4,4¹—дипиридилом в этих условиях не дали положительного результата. Для хинолина выделены комплексы с резорцином и гидрохиноном (6, 7). 2,3¹—дихинолил в аналогичных условиях комплексов не образует, а 6,6¹—дихинолил дал комплекс только с гидрохиноном. Вообще 2,3¹—дихинолил, в котором связь между двумя хинолиновыми группировками осуществляется через пиридиновые кольца, оказался менее реакционноспособным, чем 6,6¹—дихинолил. Это подтверждается и тем, что только для 6,6¹—дихинолила выделены соединения с моонитрофенолами.

Сравнение различных фенолов по их способности к комплексообразованию показывает, что накопление гидроксильных и нитрогрупп по большей части повышает реакционную способность фенола.

Можно считать, что реакционная способность фенолов в изучаемой нами реакции только отчасти связана с константой электрической диссоциации. То же наблюдалось в других работах и для аминов [8].

Кроме простого электростатического притяжения, здесь несомненно имеет значение взаимная поляризация компонентов комплексообразования.

зующей системы. На ход реакции оказывает влияние также поляризующее действие растворителя. Полярный спирт создает более благоприятные условия для комплексообразования, чем неполярный бензол.

Что касается строения возникающих комплексов, то в большей части взятых нами систем комплексообразование должно идти за счет образования водородной связи. Таково должно быть строение бесцветных соединений с фенолом, нафтолами, диоксибензолами, триоксибензолами и бледно-желтых комплексов с моонитрофенолами и 2,4-динитрофенолом. Комплексы 2,6-динитрофенола и 2,6-дибром-4-нитрофенола имеют яркую оранжевую окраску. Связь между молекулами нитрофенола и амина у них осуществляется, вероятно, за счет аминного азота (электронодонор) и положительно заряженного азота нитрогруппы (акцептор электронов).

Выводы

1. Получено 16 комплексных соединений 4,4'-дипиридила, 2,3'-дихинолила и 6,6'-дихинолила с органическими веществами, главным образом с фенолами.

2. Методом термического анализа изучено 11 систем вышеуказанных аминов с фенолами и нитрофенолами. В 9 из них обнаружено образование довольно устойчивых соединений; в двух системах обнаружены комплексы с инконгруэнтной точкой плавления.

3. Показано, что удвоение молекул пиридина и хинолина ослабляет способность азота пиридинового кольца к комплексообразованию с фенолами, причем взаимное влияние пиридиновых колец у 2,3'-дихинолила сильнее, чем у 6,6'-дихинолила.

4. Высказаны соображения о строении найденных комплексных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дионисьев Д. Е., Кириллова А. Д. ЖОХ, 22, 2090; 1952.
2. Торп Дж., Уайтли М. Практическое руководство по органическому анализу. ОНТИ, стр. 63, 1937.
3. Клочки-Жовнир Ю. Ф. ЖПХ 21, вып. 3, 1948.
4. Тронов Б. В., Кулев Л. П. Изв. Томск. политехнического института, 64, 3, 1948.
5. Тронов Б. В. и Бортовой И. М. ЖОХ 24, 1750, 1954.
6. Носк К. Ber. 16, 886, 1883.
7. Baeyer A., Villiger V. Ber. 35, 1208; 1902.
8. Чугаев Л. А. ЖРХО, 41, 285; 1909.